

A.O. 10.990

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
à l'Université de PARIS VI

par Mademoiselle Jacqueline LOISEL

Sujet de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUC-
TURE ET DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DU FURANNE ET DU
THIOPHENE EN PHASES CONDENSEES A PARTIR DES SPECTRES
D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Soutenue le 20 septembre 1974 devant
devant la commission d'examen composée de :

- M. J.P. MATHIEU	Président
- M. R. DUPEYRAT	Examineurs
- Mme J. VINCENT	
- M. H. VU	
- M. V. LORENZELLI	



SPECTRES INFRAROUGES DU FURANNE ET DU THIOPHÈNE AUX BASSES TEMPÉRATURES

JACQUELINE LOISEL, JEAN-PAUL PINAN-LUCARRE

Groupe Infrarouge du Laboratoire de Recherches Physiques, Associé au CNRS, Université de Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

VINCENZO LORENZELLI

Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche d'impiego dei materiali, CNR, Piazzale J. F. Kennedy, Fiera del Mare, 16129 Genova (Italie)

(Reçu le 12 février 1973; en forme définie 6 avril 1973)

ABSTRACT

Recent X-ray determination of the structure of solid furan allowed us to reexamine its fundamental vibrations. Analysis of the low temperature phase spectrum has been facilitated by comparisons with the spectra of the liquid, the high temperature solid phase and in an inert gas matrix. An analogous study has been performed for thiophene in the liquid phase and in the four solid phases. We suggest a quadratic structure to account for the crystalline cell of the solid (IV) phase.

RÉSUMÉ

La connaissance récente de la structure aux rayons X du furanne nous a permis de reprendre l'attribution de ses vibrations fondamentales. L'analyse du spectre de la phase basse température a été facilitée par la comparaison avec les spectres du liquide, de la phase solide haute température et en matrice de gaz inerte. Nous avons poursuivi une étude analogue pour le thiophène en phase liquide et dans ses quatre phases solides. Nous proposons une structure quadratique pour décrire la maille cristalline du solide (IV).

INTRODUCTION

Les molécules de furanne C_4H_4O et de thiophène C_4H_4S de symétrie C_{2v} possèdent 21 vibrations fondamentales ($8A_1 + 3A_2 + 7B_1 + 3B_2$). Ces composés

présentent à l'état solide, en plus de leur phase ordonnée, une ou plusieurs phases ou règne un désordre orientationnel. Dans une étude précédente¹ du spectre infrarouge en phase solide ordonnée à 90 K, nous avons pu préciser l'attribution de certaines vibrations fondamentales.

Récemment, la structure des deux phases solides du furanne a pu être établie par R.X.². D'autre part, nous avons obtenu quelques données cristallographiques relatives à la phase solide ordonnée du thiophène³. Enfin d'autres études en infrarouge et en Raman ont apporté des éléments supplémentaires à la détermination expérimentale et au calcul des fréquences de vibration [furanne⁴⁻⁷; thiophène⁸⁻¹⁴]. Pour ces diverses raisons, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ces composés en suivant l'évolution du spectre infrarouge en fonction de la température et en effectuant une étude détaillée du solide à 25 K. A cette température la séparation des bandes de fréquences voisines devient plus nette sur les spectres et permet en particulier d'observer les composantes de couplage intermoléculaire. Dans les cas où il est difficile de distinguer les composantes de couplage des vibrations fondamentales, l'étude en matrice de gaz inertes peut aider à lever l'indétermination.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Le furanne et le thiophène utilisés étaient des produits Eastman-Kodak, distillés sous atmosphère d'azote pour éviter tout risque d'oxydation.

TABLEAU I

TEMPÉRATURES DE FUSION ET DE TRANSITION DU FURANNE ET DU THIOPHÈNE^{15,16}

	<i>Furanne</i>		<i>Thiophène</i>			
	(I)	(II)	(I)	(II)	(III)	(IV)
Phases solides						
Températures de fusion et de transition (K)	187	150	235	171	138	112

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 225 dans la région de 3000 cm^{-1} et entre 1800 et 400 cm^{-1} . La précision de lecture est de $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$. Entre 3000 et 600 cm^{-1} , les largeurs spectrales de fente utilisées variaient de 0.5 à 0.8 cm^{-1} . Dans la région de 440 cm^{-1} , la largeur spectrale était de l'ordre de 3 cm^{-1} dans nos conditions expérimentales.

Pour l'étude des phases ordonnées, les échantillons ont été obtenus soit par refroidissement lent du liquide soit par condensation du gaz, en utilisant deux cryostats de type commercial (RIIC et Coderg). Pour l'étude des phases réorientationnelles, seule la première méthode a pu être utilisée du fait de la sublimation des échantillons aux environs de 150 K . La seconde méthode que nous avons

utilisée à 25 K, permet de pouvoir étudier sans difficulté des échantillons d'épaisseur faible inférieure à $15\ \mu$. Cette méthode nécessite souvent la réalisation de recuits pour obtenir une phase cristalline. Elle a aussi été utilisée pour l'étude

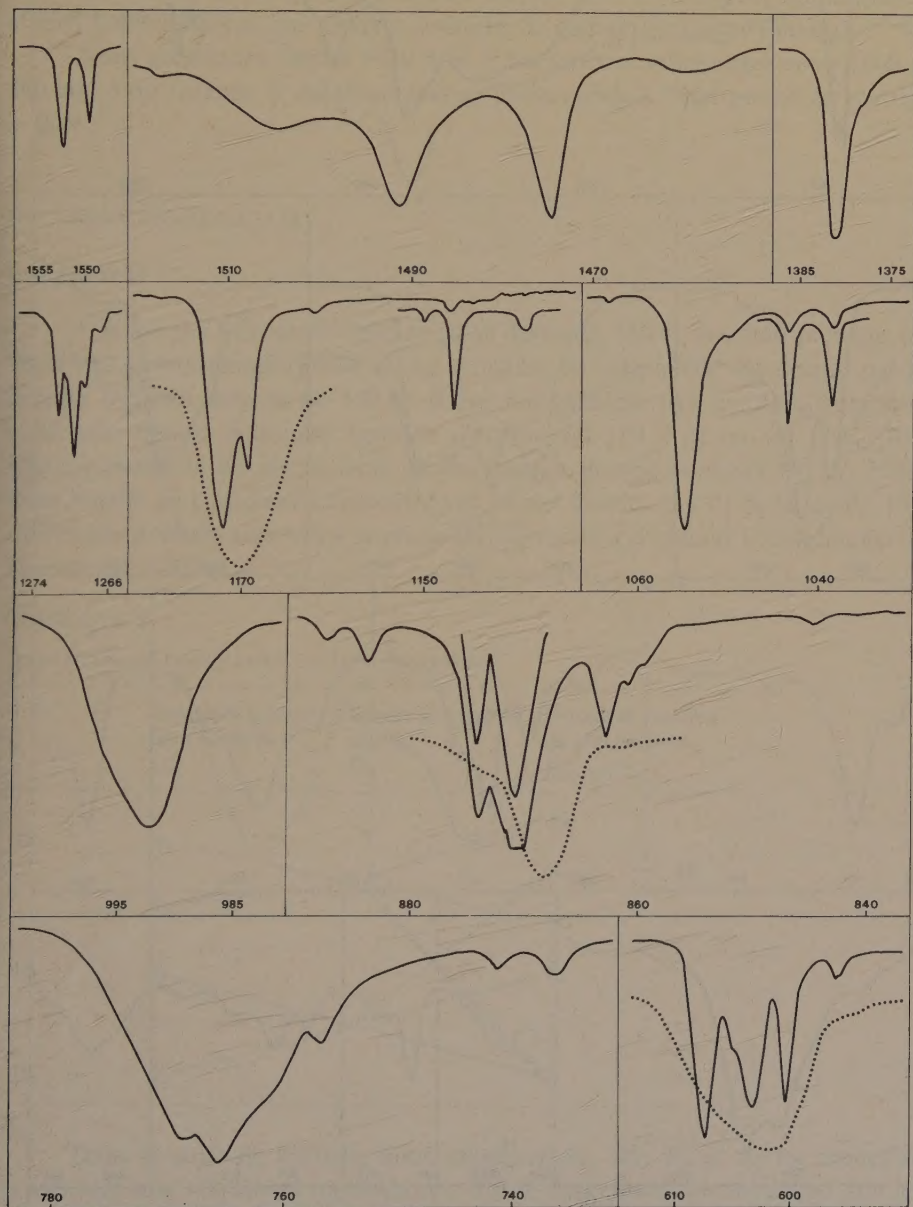


Fig. 1. Spectres infrarouges des vibrations fondamentales du furanne solide en phase (II) à l'état pur et en matrice (échantillons obtenus par condensation du gaz, 25 K). —, solide (II); ····, matrice.

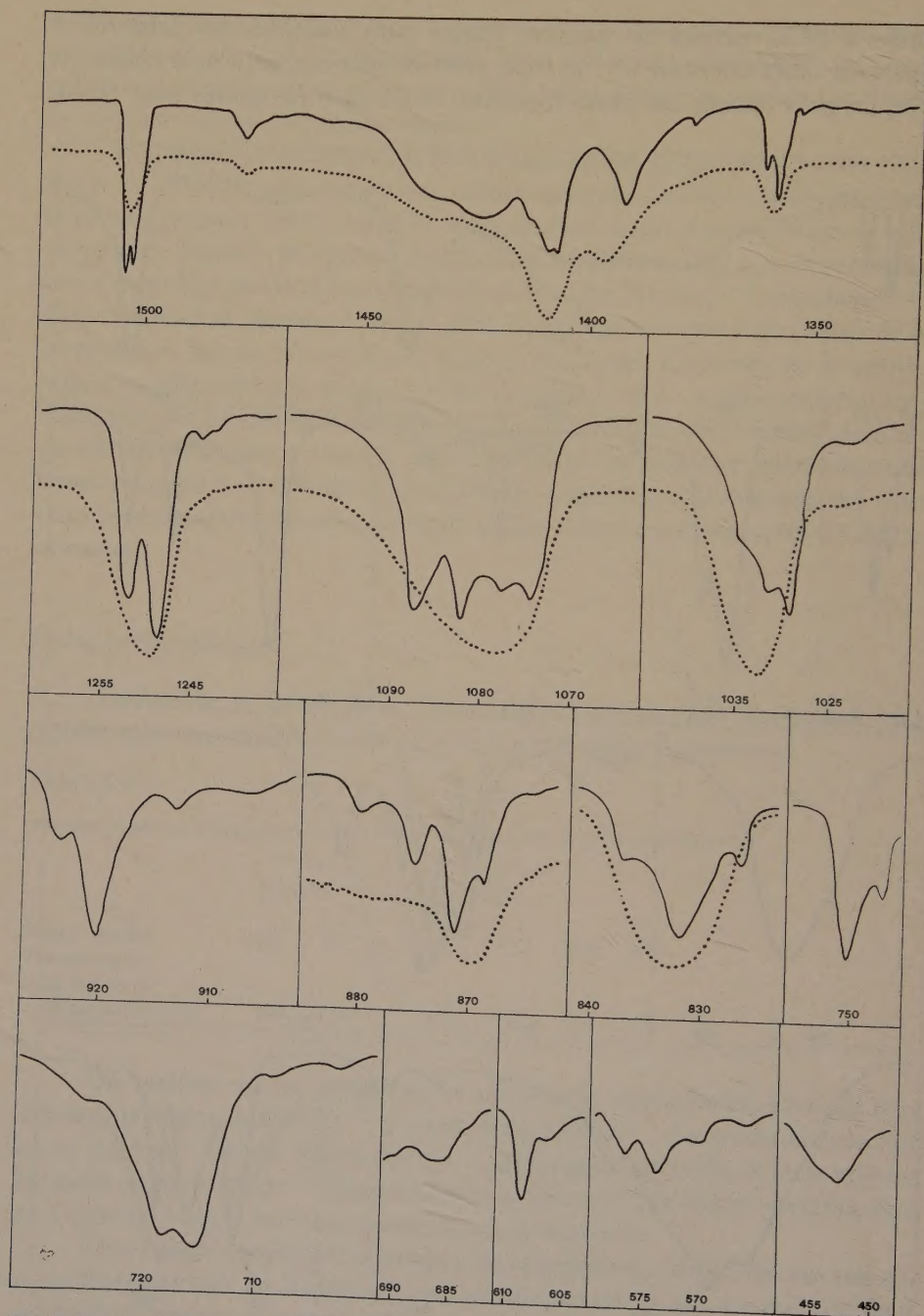


Fig. 2. Spectres infrarouges des vibrations fondamentales du thiophène en phase (V) à l'état pur et en matrice (échantillons obtenus par condensation du gaz, 25 K). —, solide (IV); ····, matrice.

des composés en matrice d'argon. Pour le furanne toutefois, l'utilisation de l'azote s'est révélée préférable. Les concentrations des matrices utilisées sont de l'ordre de 5 %.

La mesure des températures a été effectuée avec un thermocouple chromel-alumel (cuve RIIC) et une diode à arséniure de gallium (cryostat Coderg).

Nous présentons sur les Figs. 1 et 2, les spectres infrarouges entre 1600 et 400 cm^{-1} du furanne et du thiophène en phase solide à l'état pur et en matrice à 25 K.

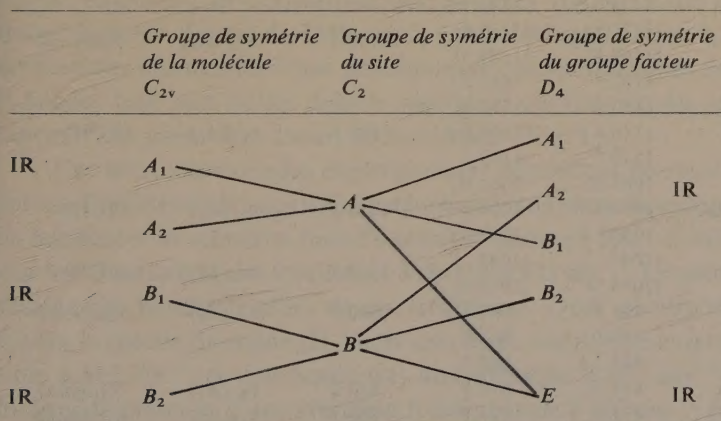
DISCUSSION DES RÉSULTATS

(A) Furanne

L'étude par Rayons X^2 montre qu'au dessus de 150 K, le solide présente un désordre orientationnel (phase I). La structure de cette phase est décrite par le groupe D_{2h}^{18} . En dessous de 150 K, le furanne présente une maille quadratique contenant quatre molécules [groupe d'espace D_4^4 ($P4_12_12$) ou D_4^8 ($P4_32_12$)]. Chaque molécule est placée dans un site dont le groupe ponctuel est C_2 . Enfin l'axe binaire de la molécule coïncide avec un axe binaire $[1\ 1\ 0]$ de la maille. Ces différentes données relatives à la phase (II) permettent d'obtenir le diagramme de corrélation ci-dessous.

TABLEAU 2

DIAGRAMME DE CORRÉLATION DU FURANNE SOLIDE



Dans la suite de l'article, nous appelons A_1 , A_2 , B_1 et B_2 les modes se rapportant aux vibrations moléculaires. Sur le diagramme on remarque que les vibrations de classe A_2 inactives pour la molécule libre deviennent actives dans le solide (II) et que le couplage intermoléculaire provoque le dédoublement des bandes infrarouges correspondant aux vibrations de classe B_1 et B_2 (type A_2 et E

TABLEAU 3

MAXIMUMS D'ABSORPTION (en cm^{-1}) DANS LE SPECTRE INFRAROUGE DU FURANNE LIQUIDE ET DANS SES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES

<i>Liquide</i> (210 K)	<i>Solide (I)</i> (170 K)	<i>Solide (II)</i> (90 K)	<i>Solide (II)</i> (25 K)	<i>Matrice</i> (25 K)	<i>Attribution</i>	<i>Description</i>
	3154 m	3154 m	3154 m		$\nu_{12} (B_1)$	$\nu(\text{CH})$
3148 F	3145 F	3146 F	3146 F		$\nu_1 (A_1)$	$\nu(\text{CH})$
3129 m	3126 F	3126 F	3126 F		$\nu_2 (A_1)$	$\nu(\text{CH})$
3120 m	3116 m	3116 m	3116 m		$\nu_{13} (B_1)$	$\nu(\text{CH})$
1736 f	1748 f	1767 m	1769 m			
1715 f	1724 f	1735 m	1738 m			
1598 F	1606 F	1617 F	1620 F	1618 f		
1576 e	1585 m	1593 m	1594 m			
1552.5 m	1551 m	$\begin{Bmatrix} 1552.5 \\ 1549 \end{Bmatrix} \text{m}$	$\begin{Bmatrix} 1552.5 \\ 1549.5 \end{Bmatrix} \text{m}$	1552 f	$\nu_{14} (B_1)$	$\nu(\text{noyau})$
		1505 m	1505 m	1505 f		
1486 F	1486 F	1491.5 F	1491.5 F	1486 F	$\nu_5 (A_1)$	$\nu(\text{noyau})$
1473 e	1473 m	1474.5 F	1474.5 F	1475 f		
			1469 f			
1450 f	1456 f	1459 f	1459 f			
1380 F	1380 F	1381 F	1381 F	1380 F	$\nu_4 (A_1)$	$\nu(\text{noyau})$
1366 f	1366 f	1367 f	1367 f	1365 f		
1340 tf	1340 tf	1348 tf				
1265 m	1265 m	$\begin{Bmatrix} 1271.5 \\ 1269.8 \end{Bmatrix} \text{m}$	$\begin{Bmatrix} 1271.5 \\ 1269.8 \end{Bmatrix} \text{m}$	1263 f	$\nu_{15} (B_1)$	$\delta(\text{CH})$
		1268.5 e	1268.5 e			
		1267 e	1267 e			
1204 f	1205 f	1205 f	1205 f	1206 tf		
		1173.5 e	1173.5 e			
1171 F	1169.5 F	$\begin{Bmatrix} 1171.8 \\ 1169.8 \end{Bmatrix} \text{F}$	$\begin{Bmatrix} 1171.8 \\ 1169.5 \end{Bmatrix} \text{F}$	1170 F	$\nu_{17} (B_1)$	$\delta(\text{noyau})$
		1162 f	1162.5 f			
	1150 tf	1150 tf	1150 tf			
1140 f	1140 f	1146.8 f	1146.8 f	1140 f	$\nu_6 (A_1)$	$\delta(\text{CH})$
		1139 f	1139 f			
		1063 tf	1063 tf			
1061 F	1060.5 F	1054.5 F	1054.5 F	1058 F	$\nu_7 (A_1)$	$\delta(\text{CH})$
		1049.5 f	1049.5 f			
1039 f	1039 f	$\begin{Bmatrix} 1043 \\ 1038.5 \end{Bmatrix} \text{m}$	$\begin{Bmatrix} 1043 \\ 1038.5 \end{Bmatrix} \text{m}$	1038 f	$\nu_{16} (B_1)$	$\delta(\text{CH})$
992 F	992 F	992 F	991.5 F	990 F	$\nu_3 (A_1)$	$\nu(\text{noyau})$
		888 f	887 f			
		884.2 f	884 f			
874 e	874 m	874 F	874 F	874 f	$\nu_8 (A_1)$	$\delta(\text{noyau})$
869 F	869 F	871 F	871 F	868 F	$\nu_{18} (B_1)$	$\delta(\text{noyau})$
	862 f	863 m	863 m	862 f	$\nu_9 (A_2)$	$\gamma'(\text{CH})$
		861 f	861 f			
	843 f	844.5 f	844.5 f		$\nu_{20} (B_2)$	$\gamma'(\text{CH})$
		773 f	776 f			
748 TF	753 TF	$\begin{Bmatrix} 768 \\ 764 \end{Bmatrix} \text{TF}$	$\begin{Bmatrix} 769 \\ 765.8 \end{Bmatrix} \text{TF}$	752 F	$\nu_{19} (B_2)$	$\gamma'(\text{CH})$
			760 e			

TABLEAU 3 (suite)

Liquide (210 K)	Solide (I) (170 K)	Solide (II) (90 K)	Solide (II) (25 K)	Matrice (25 K)	Attribution	Description
		756 f	756.8 f			
		740 f	741.5 f			
		735.5 f	736 f		$\nu_{10} (A_2)$	$\gamma(\text{CH})$
	606 e	607 F	607.5 F	607 e	$\nu_{11} (A_2)$	$\gamma(\text{noyau})$
			605 e			
602 F	602 F	$\left\{ \begin{smallmatrix} 604.5 \\ 600 \end{smallmatrix} \right\} \text{F}$	$\left\{ \begin{smallmatrix} 603 \\ 600 \end{smallmatrix} \right\} \text{F}$	601.5 F	$\nu_{21} (B_2)$	$\gamma(\text{noyau})$
	596 e	596 f	596 f	595 f		

F, fort; m, moyen; f, faible; e, épaulement.

dans la maille). Celles correspondant aux vibrations de classe A_1 et A_2 restent simples (type E dans la maille).

Le Tableau 3 rassemble les nombres d'ondes des bandes d'absorption mesurés sur les spectres infrarouges à basse température et les attributions proposées pour les vibrations fondamentales de la molécule. L'examen des spectres montre que le passage de la phase liquide à la phase solide réorientationnelle modifie peu leur allure générale. Par contre, quand on passe de la phase réorientationnelle à la phase ordonnée, des modifications importantes se produisent. On observe l'apparition de bandes dont certaines apparaissent déjà dans la phase (I) sous forme d'épaulement (vibrations de classe A_2). De plus on constate, en accord avec le diagramme de corrélation, que certaines vibrations des classes B_1 et B_2 , situées dans les régions de 1550, 1265, 1170, 1040 et 750 cm^{-1} , présentent deux composantes d'intensités à peu près égales et que les vibrations de classe A_1 , dont les bandes sont bien isolées dans le spectre, et qui sont situées vers 1490, 1380 et 990 cm^{-1} , ne présentent aucun dédoublement (Fig. 1).

Ces nouvelles données expérimentales permettent de revoir quelques attributions. L'existence de raies Raman dépolarisées en phase liquide ainsi que le calcul des fréquences de vibration hors du plan ont permis à Rico et coll.^{4,5} de proposer pour les vibrations A_2 les fréquences 863, 728 et 613 cm^{-1} . Le spectre du solide (II) présente des bandes proches de ces fréquences. Deux d'entre elles apparaissent déjà sur le spectre du solide (I). Sur le spectre en matrice, nous trouvons une bande faible à 862 cm^{-1} et une bande très dissymétrique à 607 cm^{-1} (Fig. 1), ce qui confirme la présence d'une vibration fondamentale à 862 cm^{-1} et de deux fondamentales dans la région de 600 cm^{-1} . Le spectre en phase (II) présente dans la région de 600 cm^{-1} , où se place la vibration $\nu_{21} (B_2)$, trois bandes de forte intensité très bien résolues (Fig. 1), dont deux correspondent aux composantes de couplage prévues pour la vibration B_2 et la troisième à la vibration A_2 . Ces observations conduisent à placer les vibrations $\nu_9 (A_2)$, $\nu_{10} (A_2)$, $\nu_{11} (A_2)$ aux fréquences 863, 736 et 607 cm^{-1} .

Pour l'attribution de la vibration ν_{16} (B_1), il y a désaccord entre les auteurs. Bak¹⁷ la place dans la région de 1400 cm^{-1} . Par comparaison avec le thiophène, Rico⁴ l'attribue à la raie Raman intense à 1040 cm^{-1} , qui apparaît faiblement sur le spectre infrarouge du liquide, raie attribuée par Bak à la vibration ν_9 (A_2). Le spectre du furanne solide dans la phase (I) possède une bande dans la région de 1040 cm^{-1} . Cette bande devient plus intense dans la phase (II) où elle présente deux composantes (Fig. 1). Le dédoublement observé exclut l'attribution de cette fréquence à la vibration ν_9 (A_2); d'autre part, la bande à 1475 cm^{-1} que nous avons attribuée, dans notre précédent travail, à la vibration ν_{16} (B_1) ne présente pas le dédoublement attendu pour les vibrations de cette classe. L'analyse du spectre en phase basse température par la théorie des groupes permet donc de placer la vibration ν_{16} (B_1) à 1040 cm^{-1} . La bande située à 1475 cm^{-1} pourrait alors être attribuée soit à la combinaison ν_9 (A_2) + ν_{11} (A_2), soit à l'harmonique de la vibration ν_{10} (A_2). L'intensité anormalement élevée de cette bande pourrait s'expliquer par l'existence d'une résonance de Fermi entre cette vibration et la fondamentale située à 1490 cm^{-1} .

Dans la région de 870 cm^{-1} , les spectres du solide sont complexes. Dans la phase (II), on observe (Fig. 1) deux bandes fortes (874 et 871 cm^{-1}) et une faible (863 cm^{-1}) présentant un épaulement du côté basse fréquence à 861 cm^{-1} . Le spectre en matrice présente trois bandes avec les mêmes rapports d'intensité que dans la phase (I). Il existe donc dans cette région trois vibrations fondamentales. Cette hypothèse avait été prévue par Rico par de nombreux critères expérimentaux et théoriques. Cependant, il n'avait pas observé ces trois vibrations. Nous venons d'attribuer la vibration ν_9 (A_2) à 863 cm^{-1} . Si en accord avec Rico, nous plaçons la vibration B_1 à 874 cm^{-1} et la vibration A_1 à 871 cm^{-1} , le dédoublement prévu par la théorie pour la vibration B_1 n'apparaît pas sur nos spectres. Il est toutefois possible que les deux composantes de couplage soient suffisamment proches pour qu'elles ne soient pas résolues. L'étude expérimentale du solide (II) permet d'envisager une autre possibilité. L'épaulement observé à 861 cm^{-1} pourrait être la composante de couplage prévue pour la vibration B_1 ; cette hypothèse conduirait à intervertir les attributions proposées pour les vibrations de classe A_2 et B_1 dans cette région de 870 cm^{-1} . Dans le Tableau 3, nous avons retenu la première de ces interprétations.

(B) Thiophène

Abrahams et coll.¹⁸ ont montré par R.X. que la structure de la phase solide (I) du thiophène était orthorhombique et pouvait être décrite par un groupe d'espace D_{2h}^{18} ou C_{2v}^{17} . L'étude par absorption infrarouge en lumière polarisée d'un film orienté a permis récemment à Kimelfeld et coll.¹⁹ de décrire la symétrie de la maille par le groupe D_{2h}^{18} , comme pour le furanne. Actuellement, il n'existe encore aucune donnée relative à la symétrie des mailles dans les phases (II) et (III).

Abrahams³ indique que la structure de la phase ordonnée (IV) est orthorhombique; mais il ne donne aucun renseignement relatif au groupe d'espace. Bruni et Natta proposaient pour cette phase une maille quadratique contenant quatre molécules par maille²⁰.

Ces nouvelles données nous ont amenés à reprendre l'analyse du spectre infrarouge du thiophène à l'état solide: nous avons, en effet, supposé, dans notre précédente étude, que la structure orthorhombique établie pour la phase (I) ne se modifiait pas par abaissement de température. Le Tableau 4 rassemble les nombres d'ondes des bandes d'absorption.

Notre étude infrarouge à 90 K¹ avait déjà indiqué que les vibrations fondamentales du thiophène de classe A_2 , interdites dans le spectre infrarouge du gaz, devenaient actives dans le spectre du solide (IV). Nos mesures actuelles confirment ce résultat et montrent même que cette activation a lieu aussi dans les trois autres phases solides. La présence des vibrations de classe A_2 implique que la molécule de thiophène dans le solide (IV) occupe un site dont le groupe de symétrie est plus bas que le groupe moléculaire C_{2v} ; trois groupes de site sont à envisager, C_1 , C_2 , C_s .

TABLEAU 4

MAXIMUMS D'ABSORPTION (en cm^{-1}) DANS LE SPECTRE INFRAROUGE DU THIOPHÈNE LIQUIDE ET DANS SES DIFFÉRENTES PHASES SOLIDES

liquide (300 K)	Solide (I) (190 K)	Solide (II) (150 K)	Solide (III) (130 K)	Solide (IV) (90 K)	Solide (IV) (25 K)	Matrice (25 K)	Attribution	Description
305 F	3102 F	3115 e 3102 F	3115 f 3100 F	3115 f 3100 F	3115 f 3099 F		$\nu_{12}(B_1)$	$\nu(\text{CH})$
	3081 F	3081 F	3079 F	3078.5 F	3077 F		$\nu_1(A_1)$	$\nu(\text{CH})$
370 F	3073 m	3073 m	3073 m	3073 m	3073.5 m		$\nu_2(A_1)$	$\nu(\text{CH})$
308 m	1816 m	1822 m	1823 m	1823 m	1824 m	1820 f	$\nu_{13}(B_1)$	$\nu(\text{CH})$
			1799 tf	1802 f	1803 f			
1772 m	1779 m	1780 m	1780 m	1780 m	1781 m	1779 f		
					1775 m			
1740 f	1748 f	1754 f	1754 f	1756 f	1756 f			
1617 f	1617 f	1617 f	1617 f	1617 f	1617 f			
1592 m	1599 m	1604 m	1605 m	1605 m	1608 m	1600 m		
					1595 e			
1559 m	1566 m	1569 m	1570 m	1570 m	1570 m	1568 f		
1505 f	1502.5 m	1502.5 m	1504 m	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1504 \\ 1502.5 \end{smallmatrix} \right\} \text{m}$	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1504.5 \\ 1503 \end{smallmatrix} \right\} \text{m}$	1503.5 m	$\nu_{14}(B_1)$	$\nu(\text{noyau})$
1475 f	1475 f	1476 f	1478 f	1478 f	1478 f	1478 f		
1436 f	1436 f	1436 f	1436 m	1436 m	1436 m	1436 f		
	1422 e	1424 f	1424 m	1425 m	1425 m			
					1414 f			
1407 F	1408 F	1408 F	1408 F	1408.5 F	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1409 \\ 1407 \end{smallmatrix} \right\} \text{F}$	1409 F	$\nu_5(A_1)$	$\nu(\text{noyau})$
	1392 e	1392 f	1392 m	1392 F	1392 F	1396 m		
	1377 tf	1377 tf	1377 tf	1377 tf	1377 tf			
1360 tf	1359 f	1358 m	1358 m	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1361 \\ 1358.5 \end{smallmatrix} \right\} \text{m}$	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1361 \\ 1358.5 \end{smallmatrix} \right\} \text{m}$	1359 f	$\nu_4(A_1)$	$\nu(\text{noyau})$
				1353 f	1353 f			

TABLEAU 4 (suite)

Liquide (240 K)	Solide (I) (190 K)	Solide (II) (150 K)	Solide (III) (130 K)	Solide (IV) (90 K)	Solide (IV) (25 K)	Matrice (25 K)	Attribution	Description
1325 tf 1286 m	1330 tf 1294 m	1333 tf 1296 m	1336 f 1306 m	1347 f 1336 f 1309 m	1347 f 1336 f 1309 m 1301 f 1290 m	1294 f		
1251 F	1250 F 1244 e	1249 F 1243.5 f	1251.5 e 1248.5 F 1243.5 f	(1251.5) F (1248.5) F 1243 f	(1251.7) F (1248.5) F 1244 f 1242 f	1249.5 F	$\nu_{15}(B_1)$	$\delta(\text{CH})$
1081 F	1078.5 F	(1085 e 1078 F)	(1085) F (1081.5) F (1077.5) F (1074.5) F 1036.5 f	(1085) F (1081.5) F (1077.5) F (1074.5) F 1035 f	(1087) F (1082) F (1077.5) F (1074.5) F 1035 f	1078 F	$\nu_{16}(B_1)$ $\nu_6(A_1)$	$\delta(\text{CH})$ $\delta(\text{CH})$
1033.5 F	1032 F 1022 f	1031.5 F 1022 f	(1031.5) F (1029) F 1022 f	(1031.5) F (1029) F 1022 f	(1031.5) F (1029) F 1022 f	1032.5 F 1023 f	$\nu_7(A_1)$	$\delta(\text{CH})$
905 f	910 m	(921 m 907 m)	(923) m (918) m 913 f 907 f 884 f 880 f 875 f	(923) m (919.5) m 912.5 f 907 f 884 f (880) m (875) m	(923.6) m (920.4) m 913 f 906 f 887 f (880) m (875) m	910 f	$\nu_9(A_2)$	$\gamma(\text{CH})$
880 f	880 f	880 f	880 f 875 f	(880) m (875) m	(880) m (875) m	878 f	$\nu_{20}(B_2)$	$\gamma(\text{CH})$
870 m	870 m	870 m 835 e	871 m 869 e 836 e	(870.8) F (869) m 836.5 m	(871.4) F (869) m 837 m	870 m	$\nu_{17}(B_1)$	$\delta(\text{noyau})$
834 F	834 F	832 F	(832) F (827) F	(832) F (827) F	(832) F (826.5) F	832 F	$\nu_3(A_1)$	$\nu(\text{noyau})$
820 e	820 f	820 f	820 f	820 f	820 f	818 f		
749 e	749 f	749 f	750 f 748 e 739 e 735 e 725 e	750 f 748 e 739 f 735 f 725 f	(750.2) f (747) f 740.5 f 737 f 725 f	749 f	$\nu_{18}(B_1)$	$\delta(\text{noyau})$
713 TF	722 TF	722 TF 707 e	718 TF 714 e 708 f 703 f	(718) TF (714) F 708 f 703 f	(718.4) TF (715.4) F 708.5 f 702.5 f	719 TF	$\nu_{19}(B_2)$	$\gamma(\text{CH})$
606 f	686 tf 606 f	686 tf 607.5 f 604.5 e 575 e	686 tf 608 f 606 e 576.5 f	686 tf (608.5) f (606) f 576 f	686 tf (608.5) f (606) f 576.5 f	606 f	$\nu_{10}(A_2)$ $\nu_8(A_1)$	$\gamma(\text{CH})$ $\nu(\text{noyau})$
569 tf	569.5 f	571.5 f	573.5 f 570 e 566 f	(573.5) f (570) f 566 f	(573.6) f (569.8) f 566 f	568 f	$\nu_{11}(A_2)$	$\gamma(\text{noyau})$
452 f	453 f	453 f	453 f	(455) f (453) f	(455) f (453) f	453 f	$\nu_{21}(B_2)$	$\gamma(\text{noyau})$

F, fort; m, moyen; f, faible; e, épaulement.

TABLEAU 5

NOMBRE DE COMPOSANTES THÉORIQUES DE COUPLAGE INTERMOLECULAIRE POUR LE THIOPHÈNE SOLIDE

Système cristallin	Groupe de site	Groupe facteur	Nombre de composantes
Orthorhombique	C_1	D_2, C_{2v}	3
	C_2	D_{2h}, D_2, C_{2v}	1 (A) ou 2 (B)
	C_s	D_{2h}, C_{2v}	1 (A'') ou 2 (A')
Quadratique	C_1	C_4, S_4	2
	C_2	$D_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}$	1 (A) ou 2 (B)
	C_s	C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}	1 (A'') ou 2 (A')

Le Tableau 5 donne, compte tenu de la présence de quatre molécules dans la maille de la phase (IV) du thiophène, la répartition du nombre de composantes de couplage intermoléculaire compatible avec les diagrammes de corrélation reliant les trois groupes de site précédents et les groupes facteurs correspondant aux systèmes orthorhombique et quadratique qui semblent seuls possibles d'après les études d'Abrahams et Natta. Pour les groupes de site C_2 et C_s , il existe deux possibilités pour le nombre de composantes dans la maille suivant que la vibration est de classe A (ou A'') ou B (ou A') au niveau du site. Pour le groupe de site C_1 , il n'existe qu'une possibilité pour le nombre de composantes, différente suivant les systèmes envisagés.

On peut dénombrer sur les spectres du solide (IV) à 25 K (Fig. 2), les composantes de couplage, par classe de symétrie, des fondamentales situées entre 1600 et 400 cm^{-1} . En effet, dans la région de 3000 cm^{-1} , les vibrations de valence CH correspondent à des écarts de composantes de couplage très faibles. Nos spectres montrent que, *quelle que soit la classe de symétrie, les bandes ne restent pas simples; ce qui exclut*, comme le montre le Tableau 5, *les groupes de site C_2 et C_s* . Nous remarquons que les vibrations de classe B_1 situées à 1505, 1251 et 749 cm^{-1} , celles de classe B_2 à 713 et 452 cm^{-1} et celles de classe A_1 à 1360 et 606 cm^{-1} sur les spectres du liquide, présentent de façon très nette un dédoublement sur les spectres du solide (IV) à 25 K. Les deux composantes ont presque toujours des intensités du même ordre de grandeur; leur écart est toujours de l'ordre de 3 cm^{-1} . La vibration de classe A_2 située vers 920 cm^{-1} présente également une séparation en deux composantes, les absorptions faibles du côté basses fréquences pouvant être attribuées à l'existence de la vibration harmonique de la vibration ν_{21} de classe B_2 située à 452 cm^{-1} . Pour la bande vers 1080 cm^{-1} , on observe à 25 K (Fig. 2) une décomposition en quatre composantes de forte intensité qui peuvent s'associer deux par deux et laissent supposer l'existence de deux vibrations fondamentales. Ceci semble confirmé par l'étude en matrice d'argon, où la bande obtenue est très dissymétrique vers les hautes fréquences. Les bandes mesurées en matrice correspondant aux autres vibrations fondamentales déjà

citées sont symétriques et présentent une seule composante. Les autres bandes correspondant aux vibrations fondamentales ne restent pas non plus simples, mais le problème du dénombrement est alors rendu difficile par l'apparition d'un nombre important de composantes (Fig. 2, région 1030, 870, 830, 570 cm^{-1}) qui peuvent être attribuées soit à d'autres vibrations fondamentales ou de combinaisons, soit à des effets isotopiques.

En résumé, les vibrations fondamentales du thiophène ne restent jamais simples dans le solide (IV), quelle que soit leur classe de symétrie; dans le cas des bandes bien isolées dans le spectre, on observe toujours deux composantes de couplage. D'après le Tableau 5, ces résultats ne sont pas absolument incompatibles avec un système orthorhombique, mais dans ce cas il faudrait supposer qu'il existe une troisième composante jamais séparée sur nos spectres même à très basse température. Aussi il nous paraît plus raisonnable de décrire la symétrie de la maille du thiophène en phase (IV), par un système cristallin quadratique avec un groupe de site C_1 .

Ces nouvelles données expérimentales permettent de revoir l'attribution des vibrations fondamentales. Sur les trois vibrations de classe A_2 , inactives en infrarouge pour la molécule libre, deux d'entre elles (ν_9 et ν_{11}) s'activent dans les quatre phases solides. La vibration ν_{11} apparaît déjà faiblement dans le spectre infrarouge du liquide à 569 cm^{-1} . Par contre la vibration ν_{10} est plus difficile à identifier. Sur le côté basses fréquences de la forte bande située vers 720 cm^{-1} , on parvient en effet à mesurer plusieurs absorptions respectivement à 708, 703 et 686 cm^{-1} . L'existence d'une raie Raman dépolarisée à 688 cm^{-1} (réf. 8) nous conduit à placer la vibration ν_{10} à 686 cm^{-1} . Il est difficile de mettre en évidence l'existence de composantes de couplage dans cette région, par suite de la présence de gaz carbonique difficile à éliminer complètement.

La vibration ν_{16} de classe B_1 ne se manifeste ni sur le spectre infrarouge mesuré à l'état gazeux et liquide, ni sur le spectre Raman. Rico et coll.⁸ s'appuyant sur l'étude des dérivés deutériés et le calcul des fonctions thermodynamiques à différentes températures, prévoient sa fréquence à 1085 cm^{-1} , très proche de celle de la vibration ν_6 de classe A_1 située à 1081 cm^{-1} . Cette dernière se caractérise par une forte intensité en infrarouge et un facteur de polarisation relativement élevé en Raman. Ces remarques sont en accord avec une éventuelle superposition des bandes correspondant à ces deux vibrations ν_{16} et ν_6 . Cette hypothèse est confirmée par Aleksanyan et coll.¹⁰ et le calcul des fréquences de vibration. Sur le spectre du solide (IV) à 25 K (Fig. 2), nous avons pu mettre en évidence la décomposition de la bande à 1081 cm^{-1} en quatre composantes d'intensités à peu près égales. Ce résultat, ainsi que la dissymétrie observée en matrice, confirme l'existence dans cette région de deux vibrations fondamentales. Nous pouvons maintenant attribuer les fréquences à 1087 et 1082 cm^{-1} aux composantes de couplage de la vibration ν_{16} (B_1); et les fréquences à 1077.5 et 1074.5 cm^{-1} à celles de la vibration ν_6 de classe A_1 .

Un cas analogue se présente pour la vibration ν_{20} de classe B_2 . Rico et coll.⁸ soupçonnaient, dans la région de 870 cm^{-1} , la superposition de cette vibration avec ν_{17} de classe B_1 , d'après l'étude des dérivés deutériés. Nos spectres apportent une confirmation expérimentale (Fig. 2). En effet, le spectre en matrice présente dans cette région une double absorption qu'on peut considérer comme due à deux vibrations différentes. Pour le solide (IV), on observe une bande complexe à quatre composantes. Les fréquences à 871.4 et 869 cm^{-1} correspondent aux deux composantes de couplage de la vibration ν_{17} de classe B_1 . Aussi les deux autres composantes moins intenses à 880 et 875 cm^{-1} peuvent être attribuées au dédoublement de la fondamentale ν_{20} de classe B_2 .

CONCLUSION

Dans toutes les phases solides du furanne et du thiophène, nous avons observé sur les spectres infrarouges l'activation des vibrations de classe A_2 . Nous avons pu, dans les phases solides ordonnées, dénombrer les composantes de couplage. A 90 K leur dénombrement reste souvent difficile, mais l'étude à 25 K du solide pur et de la matrice, par la méthode de condensation, le facilite. Ces résultats, ainsi que la comparaison des spectres du liquide et des diverses phases solides, nous ont permis de préciser l'attribution de vibrations qui prêtaient encore à discussion et de parvenir ainsi à une analyse complète du spectre infrarouge.

Dans le cas du furanne, dont la maille est quadratique à basse température le spectre est en accord avec le diagramme de corrélation. Pour le thiophène, l'activation des vibrations de classe A_2 ainsi que l'existence, indépendamment de leur classe de symétrie, de deux composantes de couplage pour presque toutes les bandes attribuées à des vibrations fondamentales, nous ont permis de proposer une structure quadratique pour décrire la maille cristalline du solide (IV). Les deux composés étudiés pourraient donc être décrits par un même système cristallin en phase solide ordonnée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. LOISEL ET V. LORENZELLI, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 2903.
- 2 R. FOURME, *C. R. Acad. Sci.*, C268 (1969) 931; *Thèse*, Paris, 1970.
- 3 S. C. ABRAHAMS, communication personnelle, 1969.
- 4 J. M. ORZA, M. RICO ET M. BARRACHINA, *J. Mol. Spectrosc.*, 20 (1966) 233.
- 5 M. RICO, M. BARRACHINA ET J. M. ORZA, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 133.
- 6 R. GUERIN, *C. R. Acad. Sci.*, B267 (1968) 199.
- 7 J. LOISEL ET J. P. PINAN-LUCARRE, *C. R. Acad. Sci.*, 275B (1972) 141.
- 8 M. RICO, J. M. ORZA ET J. MORCILLO, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 689.
- 9 J. M. ORZA, M. RICO ET J. FERNANDEZ BIARGE, *J. Mol. Spectrosc.*, 19 (1966) 188.
- 10 V. T. ALEKSANYAN, Ya. M. KIMELFELD, N. N. MAGDESIEVA ET Yu. K. YUREV, *Opt. Spectrosc.*, 22 (1967) 116; *ibid.*, suppl. 3 (1968) 85.

- 11 V. T. ALEKSANYAN, Ya. M. KIMELFELD ET N. N. MAGDESIEVA, *J. Struct. Chem.*, 9 (1968) 550.
- 12 E. N. BOLOTINA ET L. M. SVERDLOV, *Opt. Spectrosc.*, suppl. 3 (1968) 75.
- 13 D. W. SCOTT, *J. Mol. Spectrosc.*, 31 (1969) 451.
- 14 F. TRANCHANT ET R. GUERIN, *C. R. Acad. Sci.*, 274B (1972) 795.
- 15 G. B. GUTHRIE, D. W. SCOTT, W. N. HUBBARD, C. KATZ, J. P. McCULLOUGH, M. E. GROSS, K. D. WILLIAMSON ET G. WADDINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4662.
- 16 C. WADDINGTON, J. W. KNOWLTON, D. W. SCOTT, G. D. OLIVER, S. S. TODD, W. N. HUBBARD, J. C. SMITH ET H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 797.
- 17 B. BAK, S. BRODERSEN ET L. HANSEN, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 749.
- 18 S. C. ABRAHAMS ET W. N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.*, 5 (1952) 93.
- 19 YA. M. KIMELFELD, M. A. MOSKALEVA, G. N. ZHIZHIN ET V. T. ALEKSANYAN, *J. Struct. Chem.*, 11 (1970) 609.
- 20 G. BRUNI ET G. NATTA, *Rec. Trav. Chim.*, 48 (1929) 860.

14. H. J. ...
15. H. J. ...
16. H. J. ...
17. H. J. ...
18. H. J. ...
19. H. J. ...
20. H. J. ...
21. H. J. ...
22. H. J. ...
23. H. J. ...
24. H. J. ...
25. H. J. ...
26. H. J. ...
27. H. J. ...
28. H. J. ...
29. H. J. ...
30. H. J. ...
31. H. J. ...
32. H. J. ...
33. H. J. ...
34. H. J. ...
35. H. J. ...
36. H. J. ...
37. H. J. ...
38. H. J. ...
39. H. J. ...
40. H. J. ...
41. H. J. ...
42. H. J. ...
43. H. J. ...
44. H. J. ...
45. H. J. ...
46. H. J. ...
47. H. J. ...
48. H. J. ...
49. H. J. ...
50. H. J. ...
51. H. J. ...
52. H. J. ...
53. H. J. ...
54. H. J. ...
55. H. J. ...
56. H. J. ...
57. H. J. ...
58. H. J. ...
59. H. J. ...
60. H. J. ...
61. H. J. ...
62. H. J. ...
63. H. J. ...
64. H. J. ...
65. H. J. ...
66. H. J. ...
67. H. J. ...
68. H. J. ...
69. H. J. ...
70. H. J. ...
71. H. J. ...
72. H. J. ...
73. H. J. ...
74. H. J. ...
75. H. J. ...
76. H. J. ...
77. H. J. ...
78. H. J. ...
79. H. J. ...
80. H. J. ...
81. H. J. ...
82. H. J. ...
83. H. J. ...
84. H. J. ...
85. H. J. ...
86. H. J. ...
87. H. J. ...
88. H. J. ...
89. H. J. ...
90. H. J. ...
91. H. J. ...
92. H. J. ...
93. H. J. ...
94. H. J. ...
95. H. J. ...
96. H. J. ...
97. H. J. ...
98. H. J. ...
99. H. J. ...
100. H. J. ...

